

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310401

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

)Int.Cl.

C01B 3/04
B01J 21/06
B01J 23/06
B01J 35/02

)Application number : 09-124703

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : ONO TAKASHI

SHIRATORI NOBUYUKI

MATSUOKA HIDEO

) SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYST AND HYDROGEN PRODUCTION USING THE SAME

)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductor photocatalyst which has high hydrogen generation efficiency by photodecomposition of water and is not photodecomposed at all and can use visible light and infrared light as well as ultraviolet light and can be continuously used.

SOLUTION: Semiconductor particles having $\leq 1 \mu\text{m}$ particle size of titanium oxide, cadmium sulfide or the like containing 0.5 to 5 wt.% platinum are capsuled to ≤ 2 wt.% coating quantity by a polymer of a vinyl monomer such as acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate, or a polymer of polyvinyl potassium sulfite-chitosan or polyvinyl potassium sulfite-methyl glycol chitosan to obtain the objective semiconductor photocatalyst. The semiconductor photocatalyst is dispersed in water by 0.05 to 1 wt.% in a closed system and is irradiated with light such as sunlight, a mercury lamp, a xenon lamp, and a tungsten lamp, causing hydrogen and oxygen to be generated. The oxygen is removed by an absorbent or a liquid absorbent, allowing the hydrogen to be obtained.

AL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Date of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

reverted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Patent number of appeal against examiner's decision of

jection]

late of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

ate of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体粒子をポリマーでカプセル化したことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項2】 白金を担持した酸化チタン又は硫化カドミウムの粒子をビニルモノマー重合体、またはポリビニル硫酸カリウム-グリコールキトサン或いはポリビニル硫酸カリウム-メチルグリコールキトサンの重合体でカプセル化したことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項3】 請求項2に記載のビニルモノマーとしてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレンまたは酢酸ビニルのいずれか1種以上を用いたことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項4】 請求項1～3に記載の半導体光触媒の存在下で水に光を照射し、水を光分解することを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、太陽等の光エネルギーを用いて水等を光分解するための半導体光触媒及びこの触媒を用いて水素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本多、藤嶋らによる、酸化チタン単結晶電極と白金電極を用いた紫外線照射下における水の分解による水素と酸素の発生の報告(A.Fujishima, K.Honda; Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148(1971))以来、酸化チタン粒子やその他の半導体粒子でも白金等を担持することにより、同様の分解反応が起こることが数多く報告されてきた。特に、佐山らは、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等を担持した酸化ジルコニウムや酸化タンタル半導体からなる光触媒の存在下で、炭酸塩を溶解した水溶液に光を照射すると水の分解速度が著しく向上することを報告している(K.Sayama, H.Arakawa; J. Photochem. and Photobio. A: Chem., 77, 243(1994))。

【0003】しかし、これらの方法は、いずれも水素の発生効率が低く、また光触媒が光照射により光溶解し、この溶解を防ぐために、触媒表面を被覆処理すると水素発生機能は全く発現できないこと、及び太陽エネルギーのわずか3%程度を占めるに過ぎない紫外領域の光しか利用できない等の問題があり、半導体粒子を用いた太陽光による水からの水素製造の実用化の目処は全くたっていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決するもので、本発明の目的は、水素の発生効率が高く、触媒の光溶解が全く起こらず、しかも紫外光のみならず、可視や赤外光線も利用でき、連続使用が可能な半導体光触媒を提供すること、及びこの触媒を用いる、水と太陽光とから太陽電池等を経ないで直接、安価で、簡便に水素を製造できる方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を進めた結果、半導体粒子1個、1個を有機高分子でオングストローム単位の厚さで薄く、均一に被覆する、いわゆる半導体粒子をカプセル化することにより、上記課題を一挙に解決できることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は半導体粒子をポリマーでカプセル化したことからなる半導体光触媒であって、特に好ましくは、白金を担持した酸化チタン又は硫化カドミウムの粒子をアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、ポリビニル硫酸カリウム-グリコールキトサンまたはポリビニル硫酸カリウム-メチルグリコールキトサン等の重合体でカプセル化したものである。

【0007】さらに、他の本発明としては、上記半導体光触媒の存在下で水に光を照射し、水を光分解することからなる水素の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の半導体を用いる光反応は、半導体の電子の充填している価電子帯の上端と電子の存在しない空の軌道である伝導帯の下端とのエネルギー差、すなわちバンドギャップ(禁止帯)以上のエネルギーを持つ光が照射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に電子の欠陥、すなわち正孔が生じ、生成した伝導帯の電子は半導体内部へ容易に移動して水分子や他の分子に電子を渡して還元し、価電子帯の正孔は界面に移動して水分子や他の分子を酸化する反応を利用するものである。このバンドギャップの電位差が1.23Vの水分解の電解エネルギー以上ないと水は水素と酸素に分解されず、また伝導帯の下端の位置が水素発生のエネルギー準位 H^+/H_2 よりも低い場合には水素は発生せず、価電子帯の上端が酸素発生のエネルギー準位 O_2/H_2O の位置よりも低くないと酸素は発生しない。

【0009】したがって、本発明に用いることができる半導体は、バンドギャップの電位差が1.23V以上であって、伝導帯の下端の位置が水素発生のエネルギー準位 H^+/H_2 よりも高いものである。このような半導体粒子としては、 $SrTiO_3$ 、 TiO_2 、 $CdTe$ 、 $CdSe$ 、 Si 、 CdS 、 ZnS 、 Fe_2O_3 、 $GaAs$ 、 GaP 、 InP 、ダイヤモンド粉等を挙げることができるが、特に、アモルファスまたはルチル型の TiO_2 または CdS が水素の発生量を多くできるため好ましい。

【0010】この半導体粒子は、粒径の小さい方が水素の発生効率が良く、粒径が $1\mu m$ 以下、特に、 $0.01\mu m \sim 0.1\mu m$ のものが好ましい。

【0011】この半導体粒子は、そのまま用いることができるが、水素の発生を効率よく行うためには、白金、銀、銅、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等を0.1～10重量%の範囲で、特に白金を0.5～5重量%担持して用いることが好ましい。この担持は、含浸法、沈殿法、イオン交換法等、既知の担持方法を用いることができる。

【0012】本発明は、上記のような半導体粒子をポリマーでカプセル化したものであるが、このカプセル化は、半導体粒子とモノマーを溶媒中で攪拌しながら、モノマーを重合させる重合法（高分子，34，90（1985）を参照）、正または負の電荷を持つコロイドが反対電荷を持つコロイドと化学量論的に反応して溶媒に難溶性の沈殿を作るコロイド滴定の原理を利用したコロイド滴定法（宮城工業高等専門学校研究紀要，28，61（1992）を参照）、ゼラチンとアラビアガムの静電的な相互作用を利用する複合コアセルベーション法等の方法を用いることができる（マイクロカプセル，日刊工業新聞社，P68（1970）を参照）。

【0013】重合法におけるカプセル化のモノマーとしては、ビニルモノマーが好適で、特に、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル、或いはスチレン、酢酸ビニル等を用いることが好ましい。この重合法においては、半導体粒子、水、モノマーを所定量添加して、室温〜80℃に保って、重合開始剤を加えて、攪拌しながら、重合させることにより粒子表面を薄くマイクロカプセル化することができる。

【0014】コロイド滴定法における正のコロイドとしては、グリコールキトサン（GCh）及びメチルグリコールキトサン（MGCh）が、また負のコロイドとしてポリビニル硫酸カリウム（PVSK）を用いることが好適である。このコロイド滴定法では、前記半導体粒子を上記正のコロイドまたは負のコロイドの水溶液に分散させ、攪拌しながらpHを調整し、反対電荷のコロイド水溶液で逆滴定して、急激にコロイドの凝集が起こる点をコロイド滴定の終点とし、浚別、乾燥することにより粒子表面を薄くマイクロカプセルを得ることができる。

【0015】さらに、複合コアセルベーション法では、前記半導体粒子を、約50℃のゼラチン水溶液に分散させ、これにアラビアゴム水溶液を滴下し、pHを3.5~4に調整し、液温を5~8℃に下げ、ホルマリン水溶液とアルカリを加えて、pHを約9に調整し、液温を一旦約50℃にしたのち、室温まで低下させることにより、粒子表面がゼラチンアラビアゴムで被覆されたマイクロカプセルを得ることができる。

【0016】これらのカプセル化においては、ポリマーによる被覆量を2重量%以下とすることが水素の発生量を多くする上で、好ましい。

【0017】上記方法で得られるポリマーでカプセル化された半導体光触媒は、密閉系で水に0.05～1重量百分散させて、太陽光、水銀灯、キセノンランプ、タングス

テンランプ等の光を照射することにより、水素と酸素が発生し、これらのガスを取り出し、酸素の吸着剤あるいは吸収液を用いて、酸素を除去することにより水素を得ることができる。なお、この場合、前記水に炭酸ナトリウムを約1mmol濃度加えるとより効率的に水素を発生させることができる。

【0018】本発明の半導体光触媒は、繰り返し使用しても水素発生機能が低下しないため、光の照射部とガス放散部とを有し、この間を半導体光触媒を含む水を循環させることからなる簡便な密閉型の水素製造装置を用いると、太陽エネルギーと水から水素を安価、大量に製造することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明は、水素の発生効率が高く、触媒の光溶解が全く起こらず、しかも紫外光のみならず、可視や赤外光線も利用でき、連続使用が可能であり、水と太陽光とから太陽電池等を経ないで直接、安価で、簡便に水素を製造できるという格別の効果を奏する。

【0020】

【实施例】

光触媒の調整

ルチル型酸化チタン、アナターゼ型及びアモルファス型酸化チタン、並びに硫化カドミウムを、それぞれメノウ乳鉢に取り、白金黒を1重量%加えて30分間摩砕、混練して、白金担持の光触媒を調製した。これらの粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により測定した結果、ルチル型及びアナターゼ型酸化チタンの平均粒径は約 $0.2\mu\text{m}$ 、アモルファス型酸化チタンは約 $0.02\mu\text{m}$ 、硫化カドミウムは約 $0.1\mu\text{m}$ であった。

【0021】カプセル化

1) 重合法

上記の白金を担持したルチル型、アナターゼ型又はアモルファス型の酸化チタン、それぞれ13gを、水300mlに分散させ、65℃の温度に保ち、表1に示したモノマー0.7g、重合開始剤濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ を加えて、3時間攪拌して、重合させた。また、白金担持のルチル型酸化チタンに白金担持のアモルファス型酸化チタンを3重量%混合した混合物10g、モノマー0.5gを用いて、上記と同様にして重合を行った。これらのカプセル化物は、分別、洗浄、乾燥し、重合率及びポリマー含有率を測定した。この結果を表1に示した。

【0022】これらのカプセル化物を走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により観測した結果、いずれも、粒子の被覆状態、分散状態ともに良好であった。

【0023】

【表1】

5

6

実験 No.	TiO ₂ 結晶型	モノマー	重合開始剤	重合率 (%)	ポリマー含有量 (wt%)
1	ルチル	メタクリル酸メチル	AIBA	3.6	0.2
2	アナターゼ	スチレン	AIBN	4.5	0.3
3	アモルファス	メタクリル酸メチル	亜硫酸	1.8	0.1
4	アモルファス	アクリル酸メチル	亜硫酸	6.3	0.3
5	TiO ₂ 混合物	メタクリル酸メチル	亜硫酸	18.3	1.0

(AIBA: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、AIBN: アゾビスイソブチロニトリル)

【0024】2) コロイド滴定法

上記の白金担持のルチル型酸化チタン、白金担持のルチル型酸化チタンに白金担持アモルファス型酸化チタンを3重量%添加した混合物及び硫化カドミウムを、それぞれ1.0g、1/400NのPVSK水溶液15mlに分散させ、酢酸を添加してpHを4.0に調整し、1時間以上攪拌した。その後、1/200NのGChで、急激にコロイドの凝集が生じる点まで逆滴定し、分別、乾燥した。これらのカプセル化物のポリマー含有率の測定結果を表2に示した。

【0025】また、これらを走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により観測した結果、粒子の被覆状態も、分散状態も良好であった。

【0026】

【表2】

実験 No.	半導体粒子の 種類	ポリマー含有量 (wt%)
6	ルチルTiO ₂	0.5
7	TiO ₂ 混合物	1.0
8	CdS	1.1

【0027】水素発生評価試験

上記で得られたカプセル化された半導体光触媒0.2gを、石英フラスコ中の0.28mol/lの炭酸ナトリウム水溶液300mlに加えてマグネチックスターラーで懸濁させ、500Wキセノンランプ (ウシオ電機 (株) UXL-5000) を用いて光照射した。経時的に、発生水素 (ml) をマイクロビューレット及びガスクロマトグラフィー (カラム: モレキュラーシーブ5A、キャリアガス: アルゴン、検出器: TDC、60°C) で測定した。

【0028】また、比較のために、白金担持ルチル型酸*

10*化チタン (実験No.9)、同アナターゼ型酸化チタン (実験No.10)、アモルファス型酸化チタン (実験No.11) および同硫化カドミウム (実験No.12) で、ポリマーによるカプセル化を行わなかった半導体粒子についても、同様の方法で水素を発生させた。

【0029】これらの結果を、表3に示した。なお、表3中の水素発生量はmlで、累積量であり、また実験No.はカプセル化のものと同じである。

【0030】

【表3】

照射時間 実験 No.	60分	120分	180分	240分	300分
1	1.3	3.0	4.0	5.3	6.2
2	1.2	2.8	3.7	5.0	6.0
3	3.8	6.2	8.3	9.2	9.7
4	4.7	7.2	9.3	11.2	13.0
5	0.8	2.2	3.3	3.8	4.2
6	4.3	7.0	8.8	10.5	11.5
7	0.8	2.2	3.3	3.8	4.2
8	5.8	8.7	10.8	12.8	14.3
9	0.4	1.2	1.5	2.0	2.0
10	0.5	1.3	2.0	2.5	2.5
11	3.7	5.7	7.2	8.0	8.5
12	0	0	0	0	0

【0031】これらの結果から、カプセル化した半導体光触媒は、カプセル化していないものに比べて (No.1, 5, 6, 7: No.9, No.2: No.10, No.3, 4: No.11, No.8: No.12)、多くの水素を、発生させることができることが分かる。